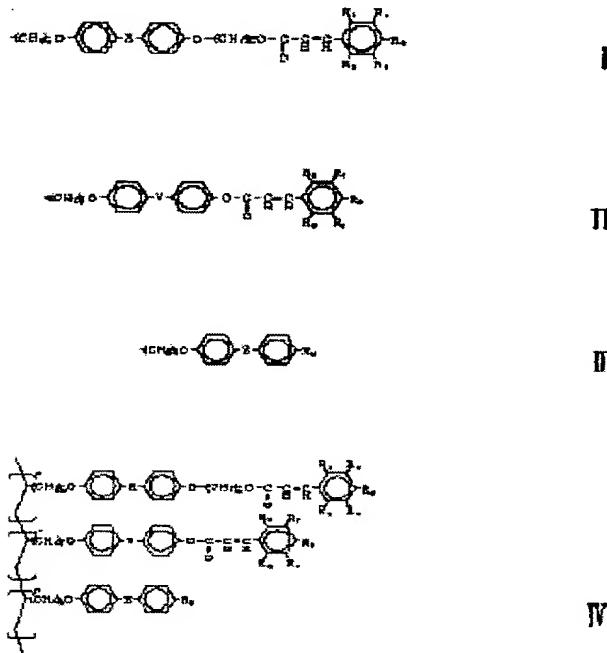


ORIENTED FILM, ITS PRODUCTION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

Patent number: JP2000212310
Publication date: 2000-08-02
Inventor: KAWATSUKI YOSHIHIRO; UETSUKI MASAO; SAKAI TAKEYA
Applicant: HAYASHI TELEMPU KK
Classification:
- **International:** C08J7/00; B05D7/24; G02F1/1337
- **European:**
Application number: JP19990009997 19990119
Priority number(s): JP19990009997 19990119

Abstract not available for JP2000212310



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開 2000-212310

(P 2000-212310 A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) Int. C1.⁷ 識別記号
 C 08 J 7/00 302
 B 05 D 7/24 302
 G 02 F 1/1337

F I
 C 08 J 7/00 302 2H090
 B 05 D 7/24 302 R 4D075
 G 02 F 1/1337 4F073

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-9997
 (22) 出願日 平成11年1月19日 (1999.1.19)

(71) 出願人 000251060
 林テレンブ株式会社
 愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号
 (72) 発明者 川月 喜弘
 兵庫県姫路市辻井8-15-6-203
 (72) 発明者 酒井 丈也
 愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号林
 テレンブ株式会社内
 (72) 発明者 植月 正雄
 愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号林
 テレンブ株式会社内

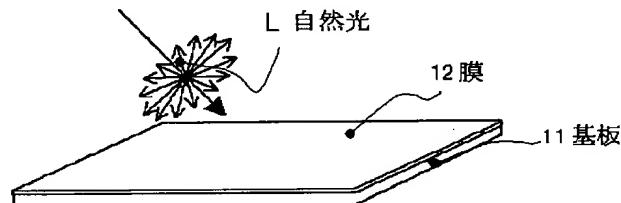
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】配向膜およびその製造方法、液晶表示装置

(57) 【要約】

【目的】光反応性高分子材料に対する自然光（非偏光性の紫外光）の照射による液晶表示用配向膜および、その製造方法。

【構成】化学式3で表される光反応性高分子材料を基板上に塗布し製膜する。該膜中で、高分子材料の側鎖は無配向であるが、紫外線ランプから自然光（非偏光性の紫外光）を照射すると、2量化などの光反応が未反応な側鎖部が特定方向のみ膜中に残される。該高分子材料膜は、液晶分子を側鎖との相互作用によって配列させる液晶配向膜となる。更に、チルト角の大きさも自然光の照射方向と照射量により任意に設定できるので、TN、VA、IPSモードなど種々のモードのLCDにおいて配向膜として活用できる。更に、マスク露光により画素を分割してチルト角および液晶配向方向を制御できる液晶配向膜にもなる。



り、表面に極微細な溝を形成するか、または延伸配向させる方法や酸化珪素(SiO)を基板に対して斜めから蒸着して得られるSiO斜方蒸着法などの方法により作製された配向膜が利用されてきた。このような前例の中で、高分子化合物表面を植毛した布で物理的に擦る方法は、微細な埃や静電気による放電の原因となり、液晶パネルの製造工程において問題となっていた。また、SiOの斜方蒸着法は、基板上での蒸着角や膜厚の均一性を保つことが難しいことやプロセスが大掛かりになってしまふなどの問題点があった。近年、上記のような問題点を解決するために、ノンラビング配向膜の製法として直線偏光性の紫外光(以下、「偏光」と称する)を照射して液晶を配向させる技術が注目されてきている。該液晶光配向技術として光2量化反応を用いるもの、アゾ系ポリマーの光異性化を用いるものなどが挙げられる。これらの方法では、ラビング処理とは異なりマスク露光により一画素内で液晶の配向方向を2方向以上に制御が可能となり液晶表示装置の視野角依存の低減も可能となる。これらの方法では、自然光を直線偏光に変換して照射する必要がある。このような偏光変換に用いられる一般的な2色性偏光子としては、PVA(ポリビニルアルコール)を一軸延伸したシートにヨードを含浸したものをTAC(トリアセチルセルロース)で挟んだものがある。しかしながら、このような2色性偏光子では、紫外域の光の透過率が低く耐熱性も低いため液晶光配向技術の使用には耐えない。このような理由から、紫外域の光を偏光させるには複屈折型プリズムが用いられているが、複屈折型プリズムでは方解石の自然結晶をプリズムとして用いるため、LCDに用いるような基板全面を照射できるような大型プリズムはない。これに対し、偏光変換手段を用いることなく被照射物表面に異方性を生じさせる手法が提案されている。特開平10-104626号では、アゾ系ポリマーや重合性プレポリマーで被覆した被照射物表面に45°以上の入射角で非偏性の紫外光(以下、「自然光」と称する)を照射し、S波が相対的に多く反射され透過光のP波の割合が増強されることにより、共役系の切断など光反応の異方性を膜中に発現させ液晶を配向させる方法が提案されている。しかしながら、提案されている材料ではP波の電界方向と液晶配向方向が直交するため、液晶パネルにおいて液晶配向の欠陥を防ぐプレチルト角の発現が困難である。非偏光光を照射しプレチルト角を発現させる方法として、唯一、アゾベンゼン系高

分子材料の配向が報告されている(*Appl. Phys. Lett.*, Vol.73, No.7, 17 August 1998)。しかしながら、可視域に光吸収があるため透過光は着色してしまうためフルカラーLCDの用途には向かない。また、光異性化反応を用いているため、耐光性や耐熱性の面でも問題がある。LCDに用いる光配向膜の材料としては、可視域に吸収が無く、波長400nm以下の光に感光する化合物が適している。

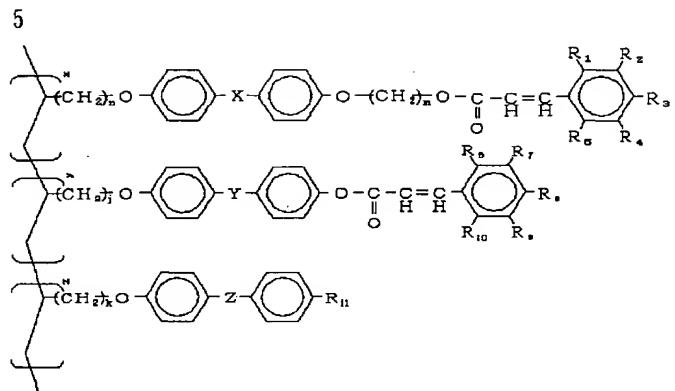
【0003】

10 【発明が解決しようとする課題】これまで提案されている液晶光配向技術では、液晶の配向規制力を付与するために偏光の照射を必要とする。これは、照射光の電界振動方向とその垂直方向における配向膜材料の光反応性の違いを利用したものであるため、偏光素子を介して照射光を直線偏光としなければならなかった。自然光から直線偏光を得る手段として最も一般的なのは、一軸延伸したPVAシートにヨードを含浸させたような2色性偏光子であるが、紫外域の吸収や耐久性の面でこの用途には向かない。唯一、紫外線を直線偏光とするには、紫外域に吸収のない方解石の結晶を用いた複屈折型プリズムを用いることができる。しかしながら、このような複屈折型プリズムでは大型化し難く、大面積照射に用いる場合には問題がある。このように、照射光の直線偏光性を利用しようとしている従来の液晶光配向技術では、実用的な偏光素子の開発が必要であった。また、自然光の照射による配向膜では、プレチルト角が発現しない、透過光が着色してしまうなどの問題があった。本発明は、照射光の偏光性を利用することなく、液晶性のメソゲン成分と感光基を結合した構造を含む側鎖を有する重合体の膜に自然光を照射することによって、液晶パネルに封入した液晶のプレチルト角を伴なう配向を促進すると共に、着色が無く耐光性や耐熱性に優れた高分子膜を提供し、液晶ディスプレイの製造方法の改良に役立つものである。

【0004】

【課題を解決する手段】前記の問題に鑑み、本発明では、側鎖に少なくとも化学式1または化学式2または化学式3で表される構造を1種以上含む高分子であり、主鎖が炭化水素、アクリレート、メタクリレート、シロキサンである化学式4で表される単独重合体または共重合体を用いた配向膜およびその製造方法を提供する。

【化5】



... (化学式4)

但し、 $x : y : z = 100 \sim 0 : 100 \sim 0 : 99 \sim 0$
 (ここで、 $x + y + z = 100$)、 $n = 1 \sim 12$ 、 $m = 1 \sim 12$ 、 $j = 1 \sim 12$ 、 $k = 1 \sim 12$ 、 $X, Y, Z = \text{none}, -COO, -OCO-, -N=N-, -C=C- or -C=CH_4$
 $-, -R1 \sim -R10 = -H$ 、ハロゲン基、またはメトキシ基などのアルキルオキシ基、更に $-R11 = -H$ 、 $-CN$ 、またはメトキシ基などのアルキルオキシ基である。

該側鎖型高分子は側鎖に液晶性高分子のメソゲン成分として多用されているビフェニル、ターフェニル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼンなどの置換基を有した、炭化水素、アクリレート、メタクリレート、シロキサンなどの構造を主鎖に有する高分子である。また、必要に応じて、側鎖のメソゲン成分に桂皮酸基（または、その誘導体基）などの感光性基を結合した構造としたり、感光性基を含む側鎖を有すると共に感光性基の結合していない側鎖をある割合で含有させたものである。図1に示すように、該高分子体の溶液を基板11上に塗布（スピンコートないしはキャスト）した高分子塗布膜12を形成する。該高分子化合物の塗布膜に自然光Lを照射することにより、桂皮酸（または、その誘導体）基の2量化を抑制した膜となり配向膜を形成し得る。更に、この解決手段により、高分子化合物表面を物理的に擦る場合における、微細な埃、静電気による放電の発生や大掛かりなプロセスが必要でなくなる。また、自然光による液晶配向が可能なことから、偏光素子を用いることなく光配向を実現でき、従来の技術における最大の問題点が解決される。

〔0005〕

【発明の実施の形態】以下に、本発明の詳細を説明する。前述の単独重合体または共重合体の溶液を基板上に塗布（スピンドルコートないしキャスト）した高分子塗布膜を形成する。該高分子塗布膜内は、製膜時には無配向であり、側鎖部は特定方向を向いていない。該膜に紫外線を照射すると、照射紫外線の進行方向と垂直方向に向いた側鎖部は、平行方向に向いた側鎖部より感光しやすいため、異方性の膜となる。ベンゼン環などを含有するメソゲン側鎖の共役系は、側鎖の長軸方向に延びており、この方向に電子が運動する。図3に示すように、このよ

うな側鎖を自然光Lの照射を受ける放射場に置いたとき、光の電界振動方向が側鎖の長軸方向と一致する3aに相互作用が極大となり、光の進行方向と側鎖の長軸方向が一致した成分3bに相互作用が極小となることによる。この配向膜表面に液晶分子を接触させると、側鎖の反応量が方向的に異なり、この影響を受け液晶分子が配向するようになる。

20 【0006】側鎖部の感光性基の2量化を進めるには、この部分の反応に適した波長の光を照射する。この波長は、化学式1または化学式2で示された構造によっても異なるが、メソゲン成分としてピフェニルや感光性基として桂皮酸基（または、その誘導体基）を用いた場合には、一般に200-500nmであり、中でも250-450nmの有効性が高い場合が多い。

【0007】従来の光配向技術では液晶の配向方向が照射光のS波電界振動方向と平行であり、液晶パネルにおいて液晶配向の欠陥を防ぐプレチルト角の発現が困難で

30 あつた。これに対し、本発明の重合体では、液晶の配向方向が照射光中のP波成分の電界振動方向と平行であるので、プレチルト角を発現できる。また、照射光の照射方向と照射光量によって未反応の側鎖部の配向方向と密度を制御でき、照射光の照射方向と照射光量によってプレチルト角の大きさと発現する方向を任意に設定できる。図4と図5には、それぞれ本発明の異なる重合体($x : y : z = 100 : 0 : 0$ 、 $n = 6$ 、 $m = 2$ 、 $X = \text{none}$ 、 $-R1 \sim -R5 = -H$ 、および $x : y : z = 0 : 100 : 0$ 、 $k = 6$ 、 $Z = \text{none}$ 、 $-R6 \sim -R10 = -H$)

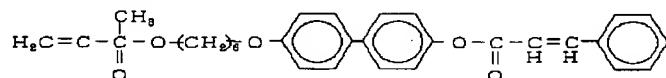
40 に自然光を照射した際の照射時間に対するプレチルト角の変化を示す。照射光の光源に高圧水銀ランプを用い、照射角度は、基板法線方向に対しそれぞれ 60° と 35° 、 45° 、 55° である。照射時間を増加すると、プレチルト角は 90° から徐々に低下する照射時間依存性を示し、また照射角度依存性もあることが確認できた。

【0008】液晶分子のプレチルト角の測定には、一対の偏光子の間に挿入した測定試料を回転させながら波長が633 nmのHe-Neレーザー光の透過強度を測定するクリスタルローテーション法を用いた。該測定法では、

50 He-Neレーザー光の透過率の角度依存性から測定試料の

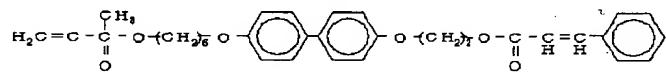
立体的な複屈折の測定ができる。

【0009】このようなことから、本発明の高分子材料は、基板に塗布（スピニコートないしキャスト）して製膜するが、この基板面に対して特定方向から自然光を照射することによって、特定方向の高分子側鎖部のみの光反応を抑制できる。この未反応の側鎖部の密度は、照射光の照射量を変えることによって任意に設定できる。この配向膜を持つ基板を液晶セルに用いると、液晶分子は該側鎖との相互作用によって所望のプレチルト角に設定できるので、TN、VA、IPSモードなど種々のモードのLCDにおいて配向膜として活用できる。また、本発明の光配向膜およびその製造法では、物理的に基板表面を擦るなどの工程が不要であるため、静電気、埃などを発生することなく、更に、自然光による液晶配向が可能なことか*



… (化学式5)

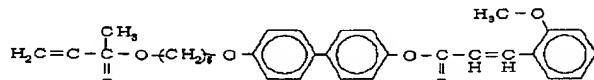
【0011】(单量体2) 4, 4' - ビフェニルジオールと2-クロロエタノールを、アルカリ条件下で加熱することにより、4-ヒドロキシ-4' - ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。この生成物に、アルカリ条件下で1, 6-ジブロモヘキサンを反応させ、4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4' - ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートを反応させ、4-ヒドロキシ-4' - (6' - ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートを合成した。最後に、塩基性の条件下において、塩化シンナモイルを加え、化学式6に示されるメタクリル酸エステルを合成した。



… (化学式6)

【0012】(单量体3) 4, 4' - ビフェニルジオールに、アルカリ条件下で1, 6-ジブロモヘキサンを反応させ、4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4' - ヒドロキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートを反応させ、4-ヒドロキシ-4' - (6' - ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートを合成した。最後に、塩基性の条件下において、2-メトキシ塩化シンナモイルを加え、化学式7に示されるメタクリル酸エステルを合成した。

【化8】

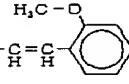
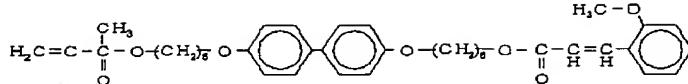


… (化学式7)

【0013】(单量体4) 4, 4' - ビフェニルジオールと2-クロロヘキサノールを、アルカリ条件下で加熱することにより、4-ヒドロキシ-4' - ヒドロキシヘキシルオキシビフェニルを合成した。この生成物に、アルカリ条件下で1, 6-ジブロモヘキサンを反応させ、4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4' - ヒドロキシヘキシルオキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートを反応させ、4-ヒドロキシ-4' - (6' - ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートを合成した。最後に、塩基性の条件下において、2-メトキシ塩化シンナモイルを加え、化学式8に示されるメタクリル酸エステルを合成した。

【化9】

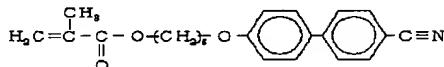
ムメタクリレートを反応させ、4-ヒドロキシヘキシルオキシ-4' - (6' - ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートを合成した。最後に、塩基性の条件下において、2-メトキシ塩化シンナモイルを加え、化学式8に示されるメタクリル酸エステルを合成した。



… (化学式8)

【0014】(単量体5) 4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルをアルカリ条件下で1, 6-ジブロモヘキサンと反応させ、4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-

4'-シアノビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートを反応させ、4-シアノ-4'-(6'*)



*-ビフェニルオキシヘキシル) メタクリレートを合成した。化学式9に示されるメタクリル酸エステルを合成した。

10 【化10】

… (化学式9)

【0015】(重合体1) この単量体1をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を添加して重合することにより重合体1を得た。この重合体1は、144-219℃の温度領域において、液晶性を呈した。

【0016】(重合体2) 単量体2をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を添加して重合することにより重合体2を得た。この重合体2も、47-75℃の温度領域において、液晶性を呈した。

【0017】(重合体3) 単量体4をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を添加して重合することにより重合体3を得た。この重合体3も、92-116℃の温度領域において、液晶性を呈した。

【0018】(重合体4) 単量体2と単量体5を1:1の割合でテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を添加して重合することにより重合体4を得た。この重合体4も液晶性を呈した。この重合体4は、44-99℃の温度領域において、液晶性を呈した。

【0019】(実施例1) 重合体1をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピニコートした。該基板を水平面に対して5度傾くように配置し、非偏紫外線を水平面に対して垂直方向から室温で120秒間照射した。このような基板を2枚作製して液晶ZLI2061を充填することにより、厚さ4.5μmのTN型液晶セルを組み立てた。このTN型液晶セルの駆動電圧は2Vであった。更に、アンチパラレル型のセルとしてクリスタルローション法でプレチルト角を測定したところプレチルト角は6°であった。

【0020】(実施例2) 重合体2をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約

100nmの厚さでスピニコートした。該基板を水平面に対して60度傾くように配置し、紫外線を水平面に対し垂直方向から室温で200秒間照射した。このような基板を2枚作製してアンチパラレル型のセルを作製し液晶ZLI2061を充填した。クリスタルローション法でプレチルト角を測定したところプレチルト角は45°であった。

【0021】(実施例3) 重合体2をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピニコートした。該基板を水平面に対して60度傾くように配置し、紫外線を水平面に対し垂直方向から室温で180秒間照射した。このような基板を2枚作製してアンチパラレル型のセルを作製し液晶ZLI2061を充填した。クリスタルローション法でプレチルト角を測定したところプレチルト角は55°であった。

【0022】(実施例4) 重合体2をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピニコートした。該基板を水平面に対して60度傾くように配置し、紫外線を水平面に対し垂直方向から室温で90秒間照射した。このような基板を2枚作製してアンチパラレル型のセルを作製し液晶ZLI2061を充填した。クリスタルローション法でプレチルト角を測定したところプレチルト角は88°であった。

【0023】(実施例5) 重合体4をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピニコートした。該基板を水平面に対して30度傾くように配置し、紫外線を水平面に対し垂直方向から室温で500秒間照射した。このような基板を2枚作製してアンチパラレル型のセルを作製し液晶ZLI2061を充填した。クリスタルローション法でプレチルト角を測定したところプレチルト角は82°であった。

【0024】(実施例6)重合体4をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100 nmの厚さでスピンドルコートした。該基板を水平面に対して30度傾くように配置し、紫外線を水平面に対し垂直方向から室温で700秒間照射した。このような基板を2枚作製してアンチパラレル型のセルを作製し液晶ZLI2061を充填した。クリスタルローテーション法でプレチルト角を測定したところプレチルト角は59°であった。

【0025】

【発明の効果】以上に記述したように、本発明によれば、自然光を照射することにより液晶分子のプレチルト角を発現する配向膜が得られると共に、この膜を液晶ディスプレイ用の配向膜に応用できる。これにより、従来の光配向技術で不可欠であった偏光素子が不要となる。また、該配向では液晶の配向方向とプレチルト角の大きさは光の照射方向と照射量により任意に設定することができる。TN、VA、IPSモードなど種々のモードのLCDにおいて配向膜として活用できる。更に、マスクを用いて露光することによりプレチルト角が異なる膜を同一基板上に作製することもできる。液晶表示装置における

視野角の拡大においては、1画素内で液晶に低チルト角と高チルト角の配向状態を発現させたり、1画素内で液晶の配向を反転させる画素分割配向が有効な技術である。本発明の高分子材料により、光照射による該画素分割配向も可能となる。更に、ラビングなど、液晶分子を配向させる操作が不要な配向膜が調製されるので、液晶ディスプレイの組立工程で生じる欠陥が著しく低減される。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の配向膜の製造方法を示す概念図。

【図2】従来の配向膜の製造方法を示す例図。

【図3】照射光と側鎖の配置による反応性を示す模式図。

【図4】照射時間とチルト角の関係を示す。

【図5】照射時間および照射角度とチルト角の関係を示す。

【符号の説明】

11 … 基板

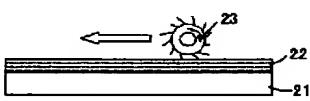
12 … 高分子塗布膜

20 L … 自然光

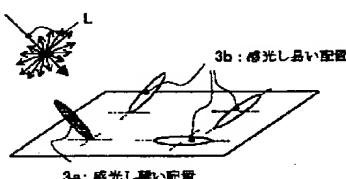
【図1】



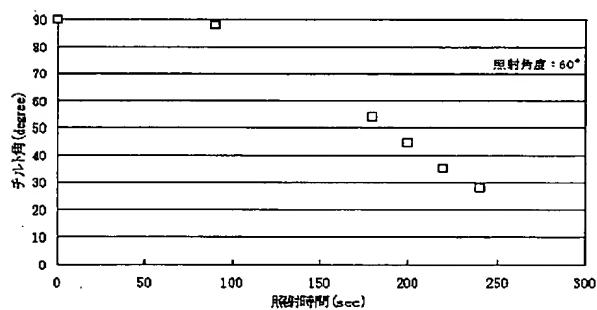
【図2】



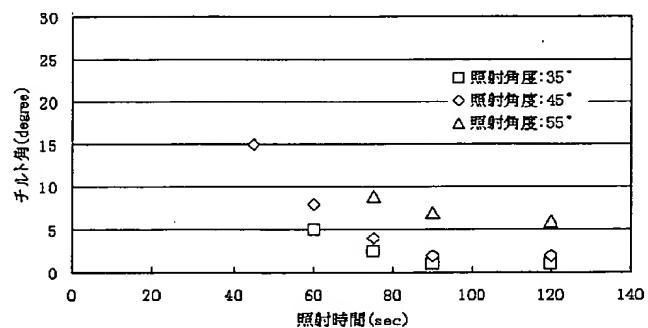
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H090 HB13Y HB17Y HC05 HC11
KA05 LA16 MA10 MB14
4D075 BB18Z BB22X BB46Z CA50
DA04 DB13 DC22 EA05 EB22
EB42
4F073 AA14 BA34 BB01 CA45